

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08268726 A**

(43) Date of publication of application: **15 . 10 . 96**

(51) Int. Cl.

**C03B 20/00**  
**C01B 33/18**  
**C03C 3/06**

(21) Application number: **07073016**

(71) Applicant: **NIKON CORP**

(22) Date of filing: **30 . 03 . 95**

(72) Inventor: **HIRAIWA HIROYUKI**

(54) **QUARTZ GLASS CONTAINING DIMINISHED IMPURITY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a quartz glass free from double refraction due to residual stress in the glass and dispersion in refractive index due to the heat history.

CONSTITUTION: When columnar quartz glass stock is

heated and held for a certain time to produce a strain-free state and then the temp. is dropped to obtain quartz glass, the amt. of impurities bonding directly to Si in the quartz glass stock is reduced to  $\leq 150$ ppm.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-268726

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 20/00			C 0 3 B 20/00	
C 0 1 B 33/18			C 0 1 B 33/18	Z
C 0 3 C 3/06			C 0 3 C 3/06	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平7-73016

(22)出願日 平成7年(1995)3月30日

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 平岩 弘之

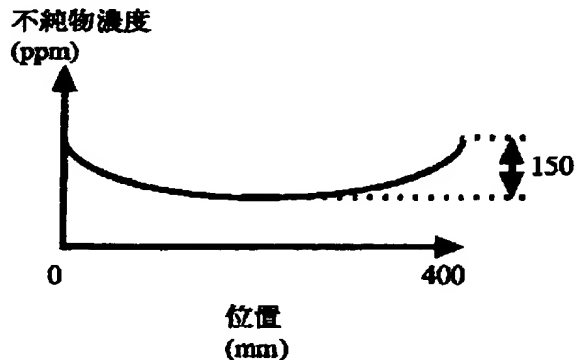
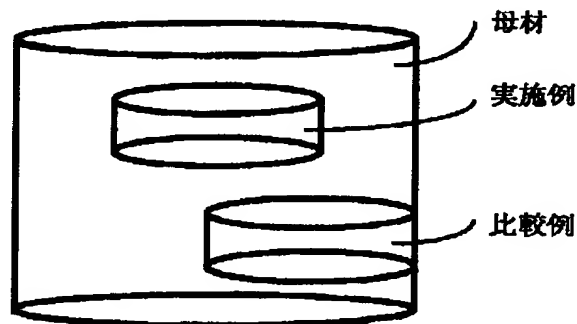
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(54)【発明の名称】 不純物の低減された石英ガラス

(57)【要約】

【目的】 ガラス内部の残留応力による複屈折や熱履歴による屈折率のばらつきがない石英ガラスを提供する。

【構成】 円柱状の石英ガラス素材を加熱して一定時間保持し、無歪状態にしてから降温して得られる石英ガラスにおいて、石英ガラス素材のS iに直接結合した不純物成分を150ppm以下とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】円柱状の石英ガラス素材を加熱して一定時間保持し、無歪状態にしてから降温して得られる石英ガラスにおいて、該石英ガラス素材は、Siに直接結合した不純物成分の分布が150ppm以下であることを特徴とする石英ガラス。

【請求項2】前記不純物成分は、OH、H、及びハロゲンから選ばれた1以上の元素であることを特徴とする請求項1の石英ガラス。

【請求項3】得られる石英ガラスの複屈折量が2.0nm/cm以下であることを特徴とする請求項1に記載の石英ガラス。

【請求項4】円柱状の石英ガラス素材を加熱して一定時間保持し、無歪状態にしてから降温して得られる石英ガラスにおいて、該石英ガラス素材は、Siに直接結合した不純物成分の分布が中央対称であることを特徴とする石英ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、石英ガラスに関するものである。

## 【0002】

【従来技術】ガラスの徐冷（アニール）操作は古くから行われている操作であり、一般的にガラスの製造工程の最後に行われる。徐冷操作によって、ガラス本来の物理的性質、例えば屈折率、比重、機械的性質が変化する。このため、徐冷操作は、それ以前の製造工程において生じたガラス内部の残留応力による複屈折の除去や熱履歴による屈折率のばらつきを防ぐことを目的として行われる。

【0003】従来の徐冷操作は、それ以前の製造工程において割れない程度に急冷されたガラスを再度、転移温度と呼ばれる温度付近に加熱して一定時間保持し、無歪状態にしてから、ガラス表面と内部の温度差をできるだけ小さくするように、保持温度からガラスがほぼ固化するまでの温度域をゆっくりした速度で降温するという方法であった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、ガラスはさまざまな用途に用いられるが、中でも光学特性、つまり物理的性質に優れたガラスが要求されているのが光学用ガラスの分野である。例えば、レンズとして像の伝達に用いられる光学ガラスは、ガラス内部の残留応力による複屈折や熱履歴による屈折率のばらつきがないことが好ましい。

【0005】しかしながら、従来の製造方法においては、製造工程における物理的性質を均一なものにするための徐冷操作を行っても、徐冷操作後のガラス中の残留応力が十分取り除かれない場合があった。また、徐冷操作後のガラス中の残留応力が、平均値では徐冷操作前に

比べて小さくなくても、降温の際のガラスの周囲の温度分布が原因でガラス内部の場所により応力値が不規則に異なるという問題があった。

【0006】この残留応力の不規則な分布に起因して、徐冷操作後のガラスの屈折率は不規則な分布を持つ。そして、このような光学ガラスをレンズとして用いた場合、ガラスの異なった場所に入射した光は不規則な方向に屈折し、レンズによる像の再現が正確にできないという問題があった。また、光学ガラスを反射鏡として用いる場合では、ガラス内に残留応力の不規則な分布があると、反射鏡を長期間使用しているうちに反射面の形状が徐々に不規則に変化していき、光が使用当初とは異なった方向に不規則に反射し、像の再現が正確にできないという問題があった。

【0007】本発明の目的は、上記のような問題を解決し、光学特性に優れた石英ガラスを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】前述したように、徐冷を行う場合、加熱後一定時間保持し、無歪状態にしてからゆっくり降温していく。この際ガラスは周囲から冷却されていくため、温度勾配が発生しその結果、残留応力が発生する。したがって、降温速度をより遅くすることにより残留応力を減少させてきた。

【0009】しかし、石英ガラスの場合は、降温速度を遅くしても一定値以下に残留応力が減少しないものがあった。そこで、本発明者らは、さまざまな考察の結果、このような石英ガラス内部に存在する組成分布に起因する膨張率分布が、このような問題の原因であることを見いだした。

【0010】よって、本発明は、「円柱状の石英ガラス素材を加熱して一定時間保持し、無歪状態にしてから降温して得られる石英ガラスにおいて、該石英ガラス素材は、Siに直接結合した不純物成分の分布が150ppm以下であることを特徴とする石英ガラス」（請求項1）を提供する。Siに直接結合する不純物成分としては、OH、H、あるいはCl、Fなどのハロゲンである。これらは、ネットワーク構造を切断し、Siと結合している。

【0011】さらに、本発明者らは、残留応力が回転対称に分布しているガラスであれば、それに起因する屈折率分布があってもレンズ等に用いる際の光学特性を低下させないことを見出した。光学ガラスはレンズとして使われる場合がほとんどで、レンズは回転対称な形状をしており、光束の屈折は回転対称になるように行われる。反射鏡でも、光束の反射は回転対称になるように行われる。従って、屈折率を回転対称にすれば、レンズ本来の機能を妨げないのである。なお、これらの場合、光束は中空状であっても差し支えない。

【0012】よって、本発明は、「円柱状の石英ガラス

素材を加熱して一定時間保持し、無歪状態にしてから降温して得られる石英ガラスにおいて、該石英ガラス素材は、Siに直接結合した不純物成分の分布が中央対称であることを特徴とする石英ガラス（請求項4）を提供するものである。ここで、回転対称とは、数学的な意味での厳密な回転対称のみをさすものではない。本発明における回転対称な屈折率分布とは、例えば、等屈折率曲線の真円度が1/5以内に収まるものであって、真円度とは該曲線に内接・外接する2つの同心円のうち、半径差の最小となる2円の半径差と2円の平均半径の比をいう。

#### 【0013】

【作用】徐冷操作の際のガラスの加熱は、転移温度と呼ばれる温度付近まで加熱して、一定時間保持するものである。これにより、ガラスを無歪状態にする。一般に、保持温度が高いほど保持時間は短くなるが、保持温度が高すぎるとガラスはその形状を保つことができなくなり、保持時間が長すぎると生産性が低下する。また、ガラスによってその転移温度が異なる点を考慮して、多成分ガラスでは400～700℃、石英ガラスでは1000～1200℃

程度まで加熱し、1～48時間程度保持するのが適当である。

【0014】また、降温速度を遅くすれば屈折率差は小さくなるが、生産性が低下する。従って、ガラスの形状（径、厚み等）によって異なるが、降温速度は大体0.001～1℃/min程度に設定する。屈折率の変化がおこらなくなる程度まで徐冷した後、降温速度を早めることにより、生産性が向上する。しかし、石英ガラス内部に組成分布が存在すると、ガラス内部の位置による膨張率差が生じる。膨張率が均一でない限り、いくら降温速度を遅くしても応力が残留してしまう。これは、膨張率の異なる物体を張り合わせた場合、温度変化速度には依存せず、温度変化量に応じた応力が残留することが避けられないことと同様の現象である。

【0015】石英ガラスが、完全なSiO<sub>2</sub>単一成分であるならば、このような現象は生じない。しかし、実際の石英ガラスはOH、H、Cl、F、あるいは、遷移金属などの多くの不純物を含んでいる。例えばダイレクト法により合成された石英ガラスは、OHが約1000ppm含有されている。理想的な石英ガラスはSiO<sub>4</sub>四面体の頂点結合構造を持つが、これらの不純物はSi-O結合を切り、Siと直接結合していると考えられる。

【0016】このような不純物と膨張率は、密接な関係を持っている。石英ガラスは、多成分ガラスと比較して、膨張率がおよそ一桁小さい。これは、上記の構造の中で、Si-O結合同士の角度が変化することにより膨張を吸収するためと考えられる。したがって、不純物により結合が切られて行くと、徐々に多成分ガラスに近づき、膨張率が増加していくと考えられる。

【0017】微少な残留応力であっても精密な光学系に

においては、光学性能に与える影響が大きいことを考慮すると、微量の不純物による膨張率変化であっても、重大な影響を与えることになる。これらの不純物がガラス内で均一に含有されているか、分布を持つとしても100ppm以下の範囲であれば、徐冷条件を十分考慮することにより、残留応力を無くすることが可能になる。

【0018】あるいは、この不純物の分布を回転対称とすることにより、回転対称な残留応力分布を有するガラスを得ることができる。残留応力により生ずる複屈折は、光路差を生じさせるので、屈折率分布と同様に光学性能を劣化させる。本発明の石英ガラスであれば、光学用として用いる場合でもその光学性能を低下させない。

【0019】石英ガラス内の屈折率分布が回転対称であってかつ、その最大屈折率差が例えば $\Delta n = 10 \times 10^{-6}$ 以内であると光学系の球面収差が小さくなる。さらに、球面収差に注目してみれば、ガラスの周辺部の屈折率が中央部より低いような屈折率分布を示すガラスの方が球面収差に対して有利である。同様のことが、複屈折分布及び複屈折量について言える。本発明の石英ガラスであれば、複屈折量が2.0nm/cm以下のものが得られ、このような石英ガラスは精密な光学系に用いる場合、特に適している。

【0020】この点について、さらに説明する。複屈折とは、一つの入射光が光学的異方体を通過したとき二つの屈折光が得られる現象である。この時、物質中を伝搬する方向によって位相速度の異なる光を異常光線、方向によらず位相速度が一定の光を常光線と定義される。この常光と異常光との位相差が、複屈折量（nm/cm、歪と呼ばれることもある）であり、残留応力に比例した値になる。

【0021】これに対し、良く用いられる屈折率の均質性は、ガラス内部の位置による屈折率差により生じる位相差を示したものである。したがって、屈折率分布と複屈折は、ともに光学性能に影響を与える。光リソグラフィ装置のような精密な光学系においては、屈折率の均質性を向上させることに加え、複屈折を減少させることが、光学系の解像度に対し重要である。

【0022】屈折率の均質性は、光リソグラフィ装置では $2 \times 10^{-6}$ 以下が要求される。これを複屈折による位相差として、50mmの透過波面を仮定して換算すると、 $2 \times 10^{-6}$ は20nm/cmに相当する。一方、屈折率分布と複屈折をもつ光学部材を複数枚組み合わせる光学系を組むことを考えると、屈折率分布は光学部材ごとに様々な形状を持つので、各部材相互の屈折率分布の組み合わせにより影響が打ち消されることが期待できる。しかしながら、複屈折は全ての光学部材において類似した凹形状を持つため、各部材の影響が積算されてしまう。このため、高い解像度を得るためには、各部材の複屈折は、屈折率分布に対応する20nm/cmよりはるかに小さな値が必要となる。

10

20

30

40

50

【0023】これらの考察を元に、屈折率分布および複屈折を仮定して光学シミュレーションを行ったところ、複屈折量は2nm/cm以下にすれば所望の光学性能が得られるという結果が得られた。さらに、徐冷操作の際にガラスを回転させることにより、回転中心より等距離にある点は同一の熱履歴を受け、残留応力は回転対称に分布し、これによりガラスの物理的性質も回転対称に分布するので、さらに望ましい。

【0024】降温のときの回転数は、1～60rpm程度が適当である。本発明により提供されるガラスは、その形状について限定されるものではないが、一般の徐冷（アニール）炉には温度分布があり、大口径のガラスほどその影響を強く受けることを考慮すれば、大口径のガラスに対してより有効であることがわかる。

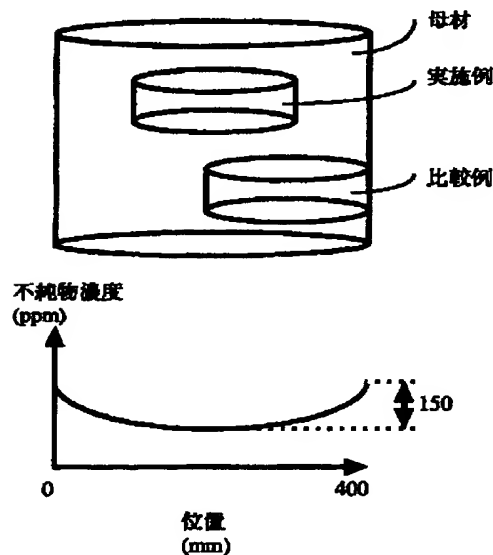
#### 【0025】

【実施例】ダイレクト法により、径400mmφ、厚さ150mmの石英ガラス母材を合成した。図1に示すように、母材は回転対称な不純物濃度分布を持ち、中央では1150ppm、端では1300ppmを含有していた。本実施例では、径400φ、厚さ150mmの石英ガラス母材の中央部から、比較例

では母材の中央から端にかけて、径200mmφ、厚さ50mmの円柱状の石英ガラス素材を切り出した。

【0026】これらの実施例、及び比較例の石英ガラス素材の徐冷したものそれぞれの複屈折分布を測定した。また、OH濃度の測定は1.38μmの吸収により測定した。Cl濃度は放射化分析により測定した。Si\*

【図1】



\*ーFおよびSi-Hはレーザーラマン分光光度計により測定した。

【0027】図2は実施例および比較例のガラスの複屈折分布である。自動複屈折測定装置により、不純物濃度分布が最も大きくなる直径方向で、直線状に複屈折を測定した結果である。同じ曲線上の点は同じ複屈折を持っており、異なる曲線上の点は異なる複屈折をもつ。図より明かなように、実施例では中央対称であり、複屈折量も1.0nm/cm（端から5%の位置での最大値）と小さい。比較例では複屈折分布は非対称であり複屈折量も3.8nm/cmと大きかった。

#### 【0028】

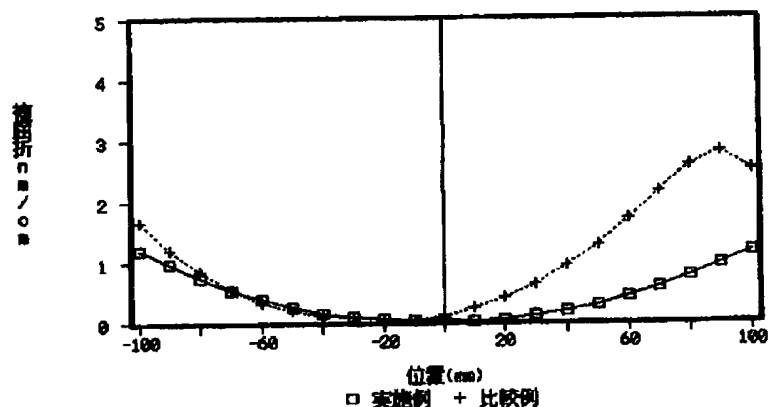
【発明の効果】本発明によれば、複屈折量が少なく、回転対称に分布した石英ガラスが得られる。従って、石英ガラスの物理的性質も均質且つ回転対称になり、光学特性に優れた石英ガラスを提供することができる。また、従来の徐冷操作では、石英ガラス内の残留応力をなくするために徐冷操作に長時間を要したが、本発明においては、その時間を短縮することが可能となり、生産性が向上する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例および比較例の不純物濃度分布を示した図である。

【図2】 本発明の実施例および比較例の複屈折分布図である。

【図2】



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-7349

(P2000-7349A)

(43)公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード<sup>\*</sup>(参考)

C 0 3 B 8/04

C 0 3 B 8/04

A 4 G 0 1 4

20/00

20/00

F 4 G 0 6 2

C 0 3 C 3/06

C 0 3 C 3/06

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平10-171746

(22)出願日

平成10年6月18日(1998.6.18)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 生田 順亮

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 菊川 信也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 増井 暁夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 合成石英ガラス光学部材およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 エキシマレーザなどの高エネルギー光や放射線などの照射による透過率の低下や蛍光の発生のない合成石英ガラス光学部材を得る。

【解決手段】 ガラス形成原料を火炎加水分解させて形成される多孔質石英ガラス体を水蒸気を含んだ非水素雰囲気中で加熱処理する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】紫外線波長域のレーザ光を照射して使用される合成石英ガラス光学部材の製造方法であって、ガラス形成原料を火炎加水分解させて形成される多孔質石英ガラス体を水蒸気を含有する非水素雰囲気中において 200℃以上で加熱処理する工程を含むことを特徴とする合成石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項 2】製造された合成石英ガラス光学部材の OH 基含有量が 800 ppm 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の合成石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項 3】製造された合成石英ガラス光学部材の塩素含有量が 10 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の合成石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項 4】請求項 1、2 または 3 記載の方法で製造された合成石英ガラス光学部材を、水素ガス含有雰囲気下にて加熱処理して水素分子を  $5 \times 10^{16}$  分子/cm<sup>3</sup> 以上含有させる工程を含むことを特徴とする合成石英ガラス光学部材の製造方法。

【請求項 5】石英ガラス中の水素分子含有量が  $5 \times 10^{16}$  分子/cm<sup>3</sup> 以上、OH 基含有量が 800 ppm 以上かつ光透過面における OH 基含有量の分布が 50 ppm 以下であり、塩素含有量が 10 ppm 以下であることを特徴とする合成石英ガラス光学部材。

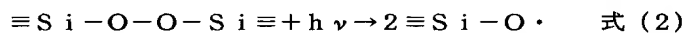
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

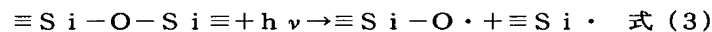
【発明の属する技術分野】本発明は、波長 400 nm 以下の紫外線レーザ、特に KrF もしくは ArF エキシマレーザを光源とする装置の光学部材およびその製造方法に関し、特にレンズ、窓部材、ミラー、プリズム、フィルタその他の紫外線を照射して用いる合成石英ガラス光学部材の製造方法に関する。

## 【0002】

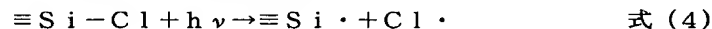
【従来の技術】合成石英ガラスは、近赤外から真空紫外域にわたる広範囲の波長域にわたって透明な材料であること、熱膨張係数が極めて小さく寸法安定性に優れてい\*



【0007】また前記欠陥以外にも、合成石英ガラスは石英結晶と比較して構造的に不安定な三員環および四員環のガラス組織を多く含み、レーザ照射により式 (3) に示すようにこれらの不安定なケイ素と酸素との間の結※



【0009】さらに前記欠陥以外にも、合成石英ガラス中には塩素などの不純物を含有するが、塩素は  $\equiv \text{Si} - \text{Cl}$  として合成石英ガラス中に存在し、この結合が式 ★



## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】常磁性欠陥の発生の問題を解決するための方法として種々の方法が検討されており、例えば、石英ガラス中に水素分子および OH 基を

\* ること、また、金属不純物をほとんど含有しておらず高純度であることなどの特徴を有しているため、従来の g 線、i 線を光源として用いた光学装置の光学部材には合成石英ガラスが主に用いられてきた。

【0003】近年、LSI の高集積化に伴い、ウエハ上に集積回路パターンを描画する光リソグラフィ技術において、より線幅の短い微細な描画技術が要求されており、これに対応するために露光光源の短波長化が進められてきている。すなわち、例えばリソグラフィ用ステップの光源は、従来の g 線 (436 nm)、i 線 (365 nm) から進んで、KrF エキシマレーザ (248 nm)、もしくは ArF エキシマレーザ (193 nm) が用いられようとしており、前記ステップに用いられる光学部材には、190 nm 程度の短波長域までの光透過性、安定性、耐久性が要求される。

【0004】従来用いられている合成石英ガラスでは、たとえば KrF (波長 248 nm) や ArF (波長 193 nm) などのエキシマレーザの高エネルギー光を照射すると、紫外線領域に新たな吸収帯を生じ、前記エキシマレーザを光源とした光学系を構築する際の光学部材としては問題があった。すなわち、前記レーザが長時間照射されると、いわゆる E' センターと呼ばれる略 215 nm の吸収バンドと NBOHC (非架橋酸素ラジカル) と呼ばれる略 260 nm の吸収バンドが生成され、透過率の低下、絶対屈折率の上昇、屈折率分布の変動、蛍光の発生などの原因になる。

【0005】これらの吸収帯が生成する機構は明確に解明されていないが、いくつかの機構が考えられており、 $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv$  で表される酸素欠乏型欠陥や  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{O} - \text{Si} \equiv$  で表される酸素過剰型欠陥による固有欠陥からレーザ照射により式 (1) および式 (2) に示すような光反応が生じ、常磁性欠陥を生成することが考えられる。

## 【0006】

※ 合が切断され、前記常磁性欠陥を生成することに起因するのではないかと考えられている。

## 【0008】

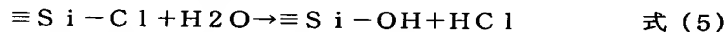
★ (4) のようにレーザ照射により切断され、前記常磁性欠陥が生成することも考えられている。

## 【0010】

含有させる方法が提案されている。水素や OH 基がどのような機構により耐レーザ性を向上させるのかは明確ではないが、水素分子および OH 基はレーザ照射により酸素欠乏型欠陥や酸素過剰型欠陥が開裂生じた  $\equiv \text{Si} \cdot$

や $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ などの常磁性欠陥を修復するはたらきがあると考えられている。例えば、特開平3-88742では、合成石英ガラス中に水素分子を $5\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上含有しかつOH基を100ppm以上含有させることにより、耐紫外線レーザ性を高める方法が開示されている。

【0012】しかし、特開平3-88742では、OH基を300ppm以上含有させる実施例も記載されているが、これらは全ていわゆるダイレクト法によるものである。ダイレクト法においては、ガラス形成原料を火炎加水分解させて直接石英ガラス化し、多孔質石英ガラス体を経ないため、塩素が比較的大量(数十ppm以上)に含有されてしまう。塩素は、前記理由により耐レーザ性に悪影響を与えるだけでなく、石英ガラスの屈折率に影響するため、均質な石英ガラスを得る観点では、塩素を大量に含有することは望ましくない。この問題を解決\*



【0015】従って本発明は、紫外線波長域のレーザ光を照射して使用される合成石英ガラス光学部材の製造方法であって、ガラス形成原料を火炎加水分解させて形成される多孔質石英ガラス体を水蒸気を含んだ非水素雰囲気中において200℃以上で加熱処理する工程を含むことを特徴とする合成石英ガラス光学部材の製造方法である。

【0016】さらに本発明は、前記方法により製造された合成石英ガラス光学部材を、加熱成形および光学徐冷後に、水素ガスを10体積%以上含有する雰囲気下にて300~600℃の温度にて加熱処理して水素分子を $5\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上含有させる工程を含むことを特徴とする合成石英ガラス光学部材の製造方法である。

【0017】さらに本発明は、紫外線波長域のレーザ光を照射して使用される合成石英ガラス光学部材であって、石英ガラス中の水素分子含有量が $5\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上、OH基含有量が800ppm以上かつOH基含有量の分布が50ppm以下であり、塩素含有量が10ppm以下であることを特徴とする合成石英ガラス光学部材を提供する。

#### 【0018】

【発明の実施の態様】本発明において、ガラス形成原料はガス化が可能な原料であれば限定されない。 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ 、等の塩化物、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiHF}_3$ 、 $\text{SiH}_2\text{F}_2$ 、等のフッ化物、 $\text{SiI}_4$ 、等のヨウ化物、等のハロゲン化ケイ素化合物が、作業性やコストの面から好ましい。

【0019】本発明において、水蒸気を含んだ雰囲気中において加熱処理する温度は200℃以上であるが好ましくは600℃以上、より好ましくは1400℃以上にして同時に多孔質石英ガラス体を透明ガラス化する。この際、水蒸気の導入を確実にを行うために、水蒸気は5体

\*する手段として、例えば特開平8-40736においては、原料にアルコキシシランを用い、ダイレクト法により塩素含有量が1ppm以下の石英ガラスを製造する方法が開示されているが、アルコキシシランは四塩化ケイ素に比べて高価であり、製造コストが高くなるという問題点がある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる問題を解決するため鋭意研究を行った結果、石英ガラスの前駆体である多孔質石英ガラス体を水蒸気を含んだ非水素雰囲気下において高温で加熱処理すれば、次式(5)に従って塩素含有量が低減され、さらに水蒸気含有雰囲気下でガラス化すれば耐レーザ性改善に効果のあるOH基を高濃度に含有した石英ガラスを得ることができる。

#### 【0014】

積%、特に10体積%以上の雰囲気中で加熱するのがよい。また、この観点で雰囲気中の全圧は1気圧以上であることが好ましい。

【0020】本発明によれば、塩素含有量の少ない合成石英ガラスを製造することができ、レーザ照射時に吸収帯となる欠陥前駆体が少ないために、透過率低下の少ない耐レーザ性に優れた光学部材が得られる。また水素分子含有量を $5\times 10^{16}$ 分子/ $\text{cm}^3$ 以上にするによりさらに耐レーザ性に優れた光学部材が得られる。

【0021】さらに本発明においてOH基を高濃度に含有させれば、不安定な三員環構造や四員環構造も低減することができ、透過率低下がさらに少なく耐レーザ性が非常に優れた光学部材を得ることができる。また光透過面におけるOH基含有量の分布を50ppm以下とすることにより、屈折率変動の少ない均質な合成石英ガラスを得ることができ、本発明の合成石英ガラス光学部材をたとえばレンズ等に用いた場合優れた結像性能を発揮する。光透過面におけるOH基含有量の分布を50ppm以下とすることにより、屈折率変動の少ない均質な合成石英ガラス光学部材を得ることができる。ここで、光透過面におけるOH基含有量の分布とは、レーザ光照射面におけるOH基含有量の最大値と最小値の差である。

【0022】本発明において、水素含有雰囲気下での熱処理温度は、300~600℃が好ましい。600℃より温度が高いと、水素処理時に $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ や $\equiv\text{Si}-\text{H}$ などの還元型欠陥が生じ、耐レーザ性が悪化する。また300℃より温度が低いと、石英ガラス内の水素分子の拡散が遅く、十分な量の水素分子を含有させるために必要な処理時間が長くなりすぎるため、生産性が悪化する。

【0023】また本発明における合成石英ガラスは、ステッパレンズその他の光学部材として用いるために、光学部材として必要な光学特性を与えるための均質化、成



形、およびアニールなどの各熱処理を行う必要がある。これらの熱処理には800~1800℃の高温を要する。水素分子を含有した石英ガラスを高温で加熱処理すると前記の還元型欠陥が生成するため、前記水素処理工程は光学的熱処理工程の後に行った方がよい。

#### 【0024】

【実施例】以下、本発明の詳細についてさらに実施例により説明するが、本発明は当然のことながらこれら実施例により限定されるものではない。

【0025】(例1) 公知の方法により、 $\text{SiCl}_4$  を酸水素火炎中で加熱加水分解させて形成された直径35cm、長さ100cmの多孔質石英ガラス体を室温で雰囲気制御可能な電気炉に設置した。Heを9.2リットル/分で、また水蒸気を0.8リットル/分で流しながら20℃/分の速さで1200℃まで昇温し1200℃で2時間保持した後、Heのみを10リットル/分の流量で流しながら1450℃まで昇温し、この温度で10時間保持した。こうして得られた透明石英ガラスを、カーボン製発熱体を有する電気炉内で、軟化点以上の1750℃に加熱して自重変形を行わせ、250×250×120mmのブロック形状に成形した。引き続き、電気炉内に成形ブロックをセットしたまま電気炉の温度を1200℃まで降温させ、以後30℃/hrの冷却速度で徐冷を行い、炉内温度が1000℃になったところで給電を停止し炉内放冷した。

【0026】(例2、10、11) ヘリウムを9.2リットル/分、水蒸気を0.8リットル/分の流量で流しながら1450℃まで昇温し、この温度で10時間保持する以外は、例1と同様の方法により合成石英ガラスを作製した。得られた合成石英ガラスについて、下記評価6で述べる方法により屈折率分布を測定し、屈折率分布の大きさの違いによりグループ分けした。最も分布の小さなものを例2、次に小さなものを例10、最も大きなものを例11、とした。

【0027】(例3) Heをリットル8.8リットル/分、水蒸気を1.2リットル/分の流量で流しながら1450℃まで昇温し、この温度で10時間保持する以外は、例1と同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0028】(例4) 例1と同様の方法により得られた250×250×120mmの合成石英ガラス体の中心部より、250×250×30mmの石英ガラスブロックを切り出し、そのブロックを水素10atm、500℃の雰囲気下にセットして、240時間保持することにより水素を含有させた。

【0029】(例5) 例2と同様の方法により得られた250×250×120mmの合成石英ガラス体の中心部より、250×250×30mmの石英ガラスブロックを切り出し、そのブロックを水素10atm、500℃の雰囲気下にセットして、240時間保持することにより水素を含有させた。

より水素を含有させた。

【0030】(例6) 例3と同様の方法により得られた250×250×120mmの合成石英ガラス体の中心部より、250×250×30mmの石英ガラスブロックを切り出し、そのブロックを水素10atm、500℃の雰囲気下にセットして、240時間保持することにより水素を含有させた。

【0031】(例7) 例3と同様の方法により得られた250×250×120mmの合成石英ガラス体の中心部より、250×250×30mmの石英ガラスブロックを切り出し、そのブロックを水素1atm、500℃の雰囲気下にセットして、240時間保持することにより水素を含有させた。

【0032】(例8) 例3と同様の方法により得られた250×250×120mmの合成石英ガラス体の中心部より、250×250×30mmの石英ガラスブロックを切り出し、そのブロックを水素0.5atm、ヘリウム0.5atm、500℃の雰囲気下にセットして、240時間保持することにより水素を含有させた。

【0033】(例9) Heを10リットル/分流量で流しながら1450℃まで昇温し、この温度で10時間保持する以外は、例1と同様の方法により合成石英ガラスを作製した。

【0034】(評価) こうして得られた石英ガラスブロックの中心部より、20mm×20mm×1mmの酸素含有量測定用サンプル、300mmφ×50mmの屈折率分布測定用サンプルおよび60mmφ×30mmのその他評価用サンプルを切り出し、研磨加工後、それぞれ以下の評価を行った。

【0035】[評価1] 赤外分光光度計による測定を行い、2.7μm波長での吸収ピークからOH基含有量(ppm)を求めた(J. P. Williams et al., Ceramic Bulletin, 55(5), PP. 524~, 1976)。

【0036】[評価2] ラマン分光測定を行い、レーザラマンスpekトルの4135cm<sup>-1</sup>の散乱ピークにより検出した強度I<sub>4160</sub>とケイ素と酸素との間の基本振動である800cm<sup>-1</sup>の散乱ピークの強度I<sub>800</sub>との強度比(=I<sub>4160</sub>/I<sub>800</sub>)より、水素分子含有量[分子/cm<sup>3</sup>]を求めた(V. S. Khotimchenko, et al., Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, Vol. 46, No. 6, PP. 987~997, 1986)。なお本法による検出限界は5×10<sup>16</sup>分子/cm<sup>3</sup>である。

【0037】[評価3] Crのkα線を用いた蛍光X線分析を行い、塩素の特性X線強度を測定することにより、石英ガラス中の塩素含有量を求めた。なお本法による検出限界は5ppmである。

【0038】[評価4] ラマン分光測定を行い、得られたレーザラマンスpekトルの495cm<sup>-1</sup>散乱ピーク強

度 ( $I_{495}$ ) および  $606\text{ cm}^{-1}$  散乱ピーク強度 ( $I_{606}$ ) とケイ素と酸素との何らかの骨格振動に基づく  $40\text{ cm}^{-1}$  散乱ピーク強度 ( $I_{440}$ ) との強度比  $R_{495}$  ( $= I_{495} / I_{440}$ ) および  $R_{606}$  ( $= I_{606} / I_{440}$ ) を求め、不安定な三員環構造および四員環構造の濃度を評価した。

【0039】 [評価5] ArFエキシマレーザを  $100\text{ mJ/cm}^2/\text{Pulse}$ ,  $100\text{ Hz}$ ,  $1 \times 10^6\text{ s}$  hot s 照射し、照射前後での  $193\text{ nm}$  透過率変化  $\Delta T_{193}$  ( $\%/ \text{cm}$ ) を評価した。ここで、 $\Delta T_{193}$  はサ

ンプル厚さ  $1\text{ cm}$  の場合に換算した値である。

【0040】 [評価6] フィゾー干渉計を用いたオイル\*

\* オンプレート法により、He-Neレーザを使用して屈折率分布を測定した。次に屈折率分布測定用サンプルから  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  のOH基含有量測定用サンプルを異なる場所8ヶ所から切り出し、評価1と同様の方法でOH基含有量を測定した。得られたOH基含有量の最大値と最小値の差 (ppm) が、OH基含有量の分布である。各評価の結果を表1に示す。NDは検出限界以下であることを示す。例9は比較例であり、塩素が  $10\text{ ppm}$  を超えるとともに、不安定な三員環、四員環構造が多く含有されている。

【0041】

【表1】

【表1】

	評価1	評価2	評価3	評価4		評価5	評価6	
	OH含有量	水素分子含有量	塩素含有量	$R_{495}$	$R_{606}$	$\Delta T_{193}$	屈折率分布	OH含有量の分布
例1	390	ND	ND	0.574	0.135	2.35	—	—
例2	820	ND	ND	0.523	0.113	2.13	$2.8 \times 10^{-6}$	30
例3	1100	ND	ND	0.518	0.100	1.94	—	—
例4	380	$1.2 \times 10^{18}$	ND	0.558	0.132	0.92	—	—
例5	810	$1.1 \times 10^{18}$	ND	0.521	0.120	0.53	—	—
例6	1100	$1.1 \times 10^{18}$	ND	0.515	0.103	0.24	—	—
例7	1100	$1.0 \times 10^{17}$	ND	0.523	0.118	0.59	—	—
例8	1100	$5.0 \times 10^{18}$	ND	0.518	0.122	1.20	—	—
例9	190	ND	12	0.621	0.148	5.90	—	—
例10	808	ND	ND	—	—	2.15	$4.5 \times 10^{-8}$	42
例11	810	ND	ND	—	—	2.21	$9.8 \times 10^{-8}$	115

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、エキシマレーザなどの高エネルギー光や放射線などの照射による透過率の低下※

※や蛍光の発生のない合成石英ガラス光学部材が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 下平 憲昭

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

★Fターム(参考) 4G014 AH21

4G062 AA04 BB02 DA08 DB01 DC01  
DD01 DE01 DF01 EA01 EA10  
EB01 EC01 ED01 EE01 EF01  
EG01 FA01 FA10 FB01 FC01  
FD01 FE01 FF01 FG01 FH01  
FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10  
GB01 GC01 GD01 GE01 HH01  
HH03 HH05 HH07 HH09 HH11  
HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01  
JJ03 JJ05 JJ06 JJ07 JJ10  
KK01 KK03 KK05 KK07 KK10  
MM02 NN16

★  
40